

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-140138

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号
6928-2G

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 酸素ガス分圧検知素子

⑯ 発明者 日下部健治

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 特 願 昭54-48460

⑱ 出 願 昭54(1979)4月18日

⑲ 発明者 広居信雄

⑳ 発明者 佐藤富

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉑ 出 願 人 松下電器産業株式会社

㉒ 発明者 大谷光弘

門真市大字門真1006番地

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉓ 代理人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

酸素ガス分圧検知素子

2、特許請求の範囲

酸化チタン焼結体よりなり、この焼結体は相対密度0.7~0.8の多孔質体であって、この多孔質体は平均粒径1~5 μmの酸化チタン粒子が相互に部分的に溶着しているネック部分により前記酸化チタン粒子が三次元的に結ばれているものであり、前記ネック部分の平均断面積は前記酸化チタン粒子の平均断面積の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{6}$ であり、さらに前記焼結体中に複数本の電極線が埋め込まれていることを特徴とする酸素ガス分圧検知素子。

3、発明の詳細な説明

この発明は酸素ガス分圧検知素子に関する。さらに詳しくは、酸化チタンの多孔質焼結体よりなり、その抵抗値により雰囲気中の酸素ガス分圧を検知する素子に関する。本発明の目的は、酸素ガス分圧の変化に対して高速に応答すると同時に、高温下での連続使用に際して安定性の高い酸素

ガス分圧検知素子を提供することである。

炭化水素を燃料とする燃焼装置、すなわち内燃機関やガス炉、ストーブ、湯沸器、風呂等に適用して、その燃焼系の理想空燃比点を検知できるような燃焼排気ガスセンサのニーズが強まっている。これは理想空燃比点燃焼が燃料の効率や燃焼排ガス中の有害成分量などの面で望ましいからである。理想空燃比点を境にして排ガス中の酸素ガス分圧が急変することに着目して、酸化チタン等の酸化物の抵抗値が雰囲気中の酸素ガス分圧に依存するという性質を利用した排気ガスセンサ、すなわち酸素ガス分圧検知素子が提案されている。このような酸素ガス分圧検知素子は、たとえば酸化チタンのような半導体酸化物の多孔質焼結体にその電気抵抗値を取り出すための二本の電極線が埋め込まれた構造をもち、その具備すべき好ましい要件を列挙すれば次の通りである。まず第1に気孔率が充分大きいこと。第2に多孔質セラミックスを構成している粒子の形状と大きさがそろっていること。第3は粒子相互の接触状態に関することで、

この分野ではいわゆる「ネック」と呼んでいるところの粒子と粒子の密着もしくは接着部分の形状と大きさがそろっていること、第4に素子ができただけ高い温度で焼成されていること等である。これらの要件に対してその理由を簡単に述べると、第1はガスに対して応答性をよくするためであり、第2と第3は応答性をよくすると同時に素子間の特性のばらつきを小さくするためであり、第4は酸素ガス分圧検知素子はしばしばたとえ1000℃を超えるような高い温度の雰囲気中に長時間さらされて使用されるものであるため、その安定性をよくするためである。かかる素子として提案がなされるものは、酸化チタン原料粉体を仮焼し、それを粉砕して適当な粒径とし、これを理論密度の72~85%に焼成した素子である。

発明者等は、酸素ガス分圧検知素子としてより一層望ましいものを得べく多面的に追求して、特に高温排ガス中での長時間の耐久性に優れた素子を開発した。すなわち、それは微細な粒子形状および粒子径がよりそろった酸化チタン粉体が高

い多孔率で焼結されたものであり、その具体的な構成は、酸化チタン焼結体よりなり、この焼結体は相対密度0.7~0.8(ルチル型酸化チタンの密度を1とした場合)の多孔質体であり、この多孔質体は平均粒径1~5 μm の酸化チタン粒子が相互に部分的に溶着しているネック部分によりこの酸化チタン粉子が三次元的に結ばれているものであって、前記ネック部分の平均断面積が酸化チタン粒子の平均断面積の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{5}$ であり、このような焼結体中に複数本の電極線が埋め込まれていることを特徴としたものである。このような酸素ガス分圧検知素子は、特に吟味して作られた酸化チタン粉体を用いて作られる。通常の方法により仮焼、粉砕して得られた粉体では素子焼成中のクラックの発生や素子の高温使用中のセラミックスの劣化変質のために作ることは困難である。

次に、本発明による酸素ガス分圧検知素子について、実施例をあげて詳細に説明する。ここに開示する酸素ガス分圧検知素子は、微粉でありながら焼結性が抑制されており、かつ形状ならびに大

きさがそろっている酸化チタン粉体を用いてグリーンシート法により作られた。

内容積200mlの白金るつぽに平均粒径0.2 μm のアナターゼ型酸化チタン粉体40gを入れ、この白金るつぽをアルミナるつぽに収納した。アルミナるつぽは鉛直方向に対して約40°傾いた回転可能な軸に固定されている。軸は電気炉壁を貫通しており、かつこの軸は毎分18回転で自転するものである。このような装置によりるつぽを回転させて粉体を動かしつつ、炉温を200℃⁶時間の速度で高め、所定の温度で2時間仮焼したのち、炉中放冷した。粉体仮焼温度を1050℃、1150℃、1250℃として一連の粉体試料を作った。また、同じ装置を用いて、るつぽを回転せずに静止したままで、他の条件は変えずに比較試料としての粉体を作った。

るつぽを静止して仮焼したものはケーキ状固塊となったので、この固塊を乳針で粗粉砕し、その後通常のボットミルで約1 μm の平均粒径となるまで粉砕した。一方、るつぽを回転しながら仮焼

したものはケーキ状固塊とならず、微粉砕する必要がなかった。

これらの酸化チタン粉体とブチラール樹脂、可塑剤としてのジフチルフタレート、有機溶媒とを混練してスラリーを作り、このスラリーから公知の方法でグリーンシートを作製した。グリーンシートは約0.5mmの厚さをもつ。このシートから直径3mmの円板を打ち抜き、この円板2枚の間に直径0.25mmの白金線電極を1.6mmの間隔で平行に挟み込んで、2枚の円板を接合した。このとき、円板の接合されるべき面に少量の有機溶媒を与えたのち、接合して、軽く加圧した。このようにして作られたものを高温で1時間空気で焼成して、酸化チタン多孔質焼結体よりなる酸素ガス分圧検知素子の試料を作った。ここにおいて、グリーンシート作製に用いた仮焼された粉体ならびに仮焼後に粉砕された粉体について、走査型電子顕微鏡により粒子の形状と粒子径を観測し、多孔質焼結体素子について相対密度ならびに粒子の結合状態を調べた。ただし、るつぽを静止して仮焼し粉砕

7
して得られた粉体については、粒子の形状が不規則で粒径を定量的に捉えにくいので、コールタカウンタにより平均的粒径をとっている。また、密度測定は、素子試料は小さくてかつ電極線が埋め込まれているため不適当であるので、それぞれのグリーンシートから適当な寸法の試片を切り取り、素子と同時に焼成した多孔質片について行なっている。さらに、この多孔質片の破断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、いわゆるネック部分の断面がみられる。各多孔質片の平均ネック断面積と平均粒子断面積との比の値を求めた。下表はこのようにして得られた各試料についてのデータである。

以下余白

素子試料番号	粉体仮焼条件	粉体の平均粒径(μm)	素子焼成温度(℃)	素子相対密度	素子平均粒径(μm)	ネック断面積/粒子断面積
1	るつば回転 1050℃	0.6	1200	0.69	2.1	0.41
2	るつば回転 1250℃	1.4	1400	0.67	3.5	0.47
3	るつば回転 1150℃	1.2	1300	0.66	2.7	0.36
4	るつば回転 1250℃	1.4	1300	0.67	2.3	0.43
5	るつば回転 1250℃	1.4	1200	0.63	1.8	0.39
6	るつば静止 1150℃	1.1	1200	0.80	2.8	0.40

9
次に、これら酸素ガス分圧検知素子試料をプロパンガスバーナにより燃料過剰側燃焼のもとで1000℃の排ガス温度で長時間の苛酷耐久テストにかけた。その結果、表中の試料番号1と6の素子は、耐久試験時間の経過とともに次第に抵抗値が減少して行くが、試料番号2～5の素子は抵抗値減少が軽微であった。これは、素子1の場合には、粉体仮焼温度および素子焼成温度が低すぎて、耐久試験中に多孔質体になんらかの質的変化があったためであり、素子6の場合には、1200℃で素子が焼成されているが、すでに相対密度が80%と大きいことから、焼結しやすい性質をもっているとみられ、このテストのような酸素不足の高温雰囲気中ではセラミックスの質的変化があったものと考えられる。また、プロパンガスバーナの燃焼状態を理想空燃比点の片側から他側に瞬間的に切り替え、この変化に対する素子の応答速度を評価した。試料番号1～6の素子の応答速度はいずれも0.1秒から0.3秒の間にあってこの値は実用上有用な高速度である。

10
以上の実施例から明らかであるように、表中の試料番号2～5のものは相対密度が0.7～0.6の酸化チタン多孔質焼結体であって、その平均粒径は1～5μmであり、ネック部の平均断面積は粒子平均断面積の $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{6}$ である酸素ガス分圧検知素子であって、応答性ならびに耐久性ともにすぐれており、広く燃焼機器にとりつけられる有用なものである。そして、このような素子は酸化チタンを特殊な仮焼法により処理して粒形および粒子径がよくそろった、破断面の少ない、焼結性の抑制された粉体をより高い温度で焼成してはじめて得られるものである。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

DERWENT-ACC-NO: 1980-90915C

DERWENT-WEEK: 198051

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sensor element for measuring oxygen
partial pressure - has porous semiconductor made from
sintered titanium oxide

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0048460 (April 18, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 55140138 A		November 1, 1980	N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): G01N027/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55140138A

BASIC-ABSTRACT:

Element is composed of a porous semiconductor made of sintered titanium oxide and a number of electrodes embedded in the semiconductor. The sintered titanium oxide has a relative density of 0.5-0.7. The porous sinter is composed of titanium oxide particles having ave. particle size of 1-5 microns, which are three-dimensionally fused together through 'necks'. The ave. cross-sectional area of the fusion necks is 1/2-1/5 of ave. cross-sectional area of the titanium oxide particles.

The sensor element is used for measuring O2 partial pressure in exhaust gas of internal combustion engines for the purpose of controlling

A/F (air/fuel)
ratio. The sensor element exhibit improved durability when
used in contact
with high-temp. gas.

TITLE-TERMS: SENSE ELEMENT MEASURE OXYGEN PRESSURE POROUS
SEMICONDUCTOR MADE
SINTER TITANIUM OXIDE

DERWENT-CLASS: E36 J04

CPI-CODES: E31-D; J04-C04;

CHEMICAL-CODES:
Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code
C810 C108 C550 N000 Q435 P832 M740 M750 M411 M902